

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102113152 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200980130529. 2

(22) 申请日 2009. 08. 06

(30) 优先权数据

2008-202754 2008. 08. 06 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/063945 2009. 08. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02010/016545 JA 2010. 02. 11

(73) 专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京都

(72) 发明人 周豪慎 王永刚

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 金龙河 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

H01M 4/50 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-292309 A, 2003. 10. 15, 全文.

审查员 熊跃

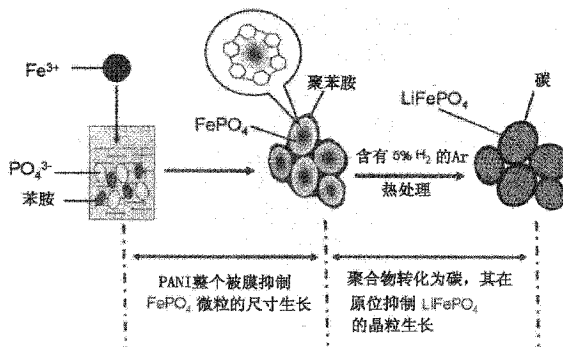
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

电极材料前体的制造方法以及使用所得到的电极材料前体的电极材料的制造方法

(57) 摘要

本发明提供具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极材料前体的制造方法、以及使用所得到的前体的电极材料的高效的制造方法。一种电极材料前体的制造方法,所述电极材料前体具有活性物质核被聚苯胺包覆的核壳结构,所述制造方法的特征在于,在含有苯胺和活性物质原料的溶液中加入氧化剂,生成活性物质微粒,同时在该微粒的表面使苯胺聚合。将通过该制造方法得到的电极材料前体在还原气氛中、在 300 ~ 900°C 下进行热处理,由此得到具有活性物质核被碳包覆的核壳结构的电极材料。



1. 一种电极材料前体的制造方法,所述电极材料前体具有活性物质核被聚苯胺包覆的核壳结构,所述制造方法的特征在于,在含有苯胺和活性物质原料的溶液中加入氧化剂,生成活性物质微粒,同时在该微粒的表面使苯胺聚合。

2. 如权利要求 1 所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,所述电极材料前体的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,使用磷酸盐作为所述活性物质原料,使用三价铁盐作为所述氧化剂,由此得到核为 FePO_4 即磷酸铁(III)的电极材料前体。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,使用 $\text{Ti}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$ 作为所述活性物质原料,式中,n 表示 1 ~ 5 的整数,使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或三价铁盐作为所述氧化剂,由此得到核为 TiO_2 的电极材料前体。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,在含有苯胺的有机溶剂溶液中加入高锰酸盐的水溶液,由此得到活性物质核为 MnO_2 的电极材料前体。

6. 一种电极材料的制造方法,所述电极材料具有活性物质核被碳包覆的核壳结构,所述制造方法的特征在于,将通过权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的制造方法得到的电极材料前体在还原气氛中、在 300 ~ 900°C 下进行热处理。

7. 如权利要求 6 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,在含有 0.1 ~ 10 体积 % 氢气的还原气氛中进行所述热处理。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,将通过权利要求 3 所述的制造方法得到的电极材料在锂盐和砂糖存在下、在所述还原气氛中进行热处理,由此得到活性物质核为 LiFePO_4 的电极材料。

9. 如权利要求 6 或 7 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,将通过权利要求 4 所述的制造方法得到的电极材料在锂盐存在下、在所述还原气氛中进行热处理,由此得到活性物质核为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电极材料。

10. 如权利要求 6 或 7 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,将通过权利要求 5 所述的制造方法得到的电极材料在所述还原气氛中进行热处理,由此得到活性物质核为 Mn_3O_4 的电极材料。

11. 如权利要求 6 或 7 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述电极材料的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

12. 如权利要求 8 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述电极材料的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

13. 如权利要求 9 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述电极材料的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

14. 如权利要求 10 所述的电极材料的制造方法,其特征在于,所述电极材料的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

15. 一种电极,其使用通过权利要求 6 ~ 14 中任一项所述的电极材料的制造方法得到的电极材料。

16. 一种电池,其使用权利要求 15 所述的电极。

电极材料前体的制造方法以及使用所得到的电极材料前体的电极材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂二次电池等的具有核壳结构的电极材料前体的制造方法、以及使用所得到的电极材料前体的电极材料的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为用于锂二次电池等各种二次电池的电极材料,分别提出了:具有在包含锂、锰等金属的氧化物的活性物质核的表面上形成有包含导电性物质的覆膜的核壳结构的电极材料。另外,也已知:通过在活性物质核粒子的表面使聚合性化合物聚合而作为包含导电性物质的覆膜,制造用聚苯胺等聚合物包覆的电极材料(例如,参照专利文献1~3)。

[0003] 专利文献1:日本特开2001-118570号公报

[0004] 专利文献2:日本特开2002-358959号公报

[0005] 专利文献3:日本特表2007-522619号公报

发明内容

[0006] 但是,在这些专利文献中记载的技术是在分散有预先制作的活性物质核粒子的液体中使聚合性化合物氧化聚合的技术,如果活性物质核粒子的尺寸变小,则难以在液体中均匀地分散,另外由于粒子聚集、生长而使尺寸变大,因此,得到具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极材料或其前体是极其困难的。

[0007] 因此,本发明的目的在于,解决这些现有技术的问题,提供具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极材料前体的制造方法、以及使用所得的前体的电极材料的高效的制造方法。

[0008] 本发明人经过深入地研究,结果发现,在含有苯胺和活性物质原料的溶液中加入氧化剂,生成活性物质微粒,同时在该微粒的表面上使苯胺聚合,由此解决了上述课题,从而完成了本发明。

[0009] 即,在本发明中,采用以下1~11的构成。

[0010] 1. 一种电极材料前体的制造方法,所述电极材料前体具有活性物质核被聚苯胺包覆的核壳结构,所述制造方法的特征在于,在含有苯胺和活性物质原料的溶液中加入氧化剂,生成活性物质微粒,同时在该微粒的表面使苯胺聚合。

[0011] 2. 如1所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,所述电极材料前体的平均粒径为5~1000nm。

[0012] 3. 如1或2所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,使用磷酸盐作为所述活性物质原料,使用三价铁盐作为所述氧化剂,由此得到活性物质核为 FePO_4 即磷酸铁(III)的电极材料前体。

[0013] 4. 如1或2所述的电极材料前体的制造方法,其特征在于,使用 $\text{Ti}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$ (式

中, n 表示 1 ~ 5 的整数) 作为所述活性物质原料, 使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或三价铁盐作为所述氧化剂, 由此得到活性物质核为 TiO_2 的电极材料前体。

[0014] 5. 如 1 或 2 所述的电极材料前体的制造方法, 其特征在于, 在含有苯胺的有机溶剂溶液中加入高锰酸盐的水溶液, 由此得到活性物质核为 MnO_2 的电极材料前体。

[0015] 6. 一种电极材料的制造方法, 所述电极材料具有活性物质核被碳 包覆的核壳结构, 所述制造方法的特征在于, 将通过 1 ~ 5 中任一项所述的制造方法得到的电极材料前体在还原气氛中、在 300 ~ 900°C 下进行热处理。

[0016] 7. 如 6 所述的电极材料的制造方法, 其特征在于, 在含有 0.1 ~ 10% (体积%) 氢气的还原气氛中进行所述热处理。

[0017] 8. 如 6 或 7 所述的电极材料的制造方法, 其特征在于, 将通过 3 所述的制造方法得到的电极材料在锂盐和砂糖存在下、在所述还原气氛中进行热处理, 由此得到活性物质核为 LiFePO_4 的电极材料。

[0018] 9. 如 6 或 7 所述的电极材料的制造方法, 其特征在于, 将通过 4 所述的制造方法得到的电极材料在锂盐存在下、在所述还原气氛中进行热处理, 由此得到活性物质核为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电极材料。

[0019] 10. 如 6 或 7 所述的电极材料的制造方法, 其特征在于, 将通过 5 所述的制造方法得到的电极材料在所述还原气氛中进行热处理, 由此得到活性物质核为 Mn_3O_4 的电极材料。

[0020] 11. 如 6 ~ 10 中任一项所述的电极材料的制造方法, 其特征在于, 所述电极材料的平均粒径为 5 ~ 1000nm。

[0021] 发明效果

[0022] 在本发明中, 通过采用上述构成, 可以实现如下的显著效果。

[0023] (1) 不使用分散有活性物质核的液体, 而使用溶解了活性物质核的原料物质的溶液, 在溶液中生成活性物质核微粒, 同时在得到的微粒的表面使苯胺聚合, 由此形成聚苯胺覆盖膜, 因此可以抑制活性物质核微粒的生长、聚集, 高效地得到具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极材料前体。

[0024] (2) 将得到的具有用聚苯胺包覆的核壳结构的电极材料前体在还原气氛中、在 300 ~ 900°C 下进行热处理, 由此可以高效地制造具有活性物质核被碳包覆的粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极特性优异的电极材料。

附图说明

[0025] 图 1 是说明在本发明的第 1 实施方式中制造电极材料前体和电极材料的反应过程的图。

[0026] 图 2 是实施例 1 中得到的电极材料前体通过透射电子显微镜得到的图像。

[0027] 图 3 是实施例 2 中得到的电极材料通过电子显微镜得到的图像、X 射线衍射图。

[0028] 图 4 是表示实施例 2 中得到的电极材料的电极特性的图。

[0029] 图 5 是实施例 4 中得到的电极材料通过透射电子显微镜得到的图像。

[0030] 图 6 是实施例 6 中得到的电极材料通过透射电子显微镜得到的图像。

具体实施方式

[0031] 在本发明中,在含有苯胺和活性物质原料的溶液中加入氧化剂,生成活性物质微粒,同时在该微粒表面使苯胺聚合,由此制造具有活性物质核被聚苯胺包覆的核壳结构的电极材料前体。

[0032] 接着,将得到的电极材料前体在还原气氛中、在 300 ~ 900℃ 下进行热处理,由此使聚苯胺覆膜碳化,得到具有活性物质核被碳包覆的核壳结构的电极材料。

[0033] 以下,对于用于实施本发明的方式依次进行说明,但以下的具体例不限定本发明。

[0034] (第 1 实施方式)

[0035] 在本发明的第 1 实施方式中,作为活性物质原料,使用磷酸盐,作为氧化剂,使用三价铁盐,由此得到活性物质核为 FePO_4 磷酸铁(III)、且具有薄聚苯胺覆膜(壳)的电极材料前体。

[0036] 作为活性物质原料的磷酸盐,例如可以列举:磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸三铵($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$)等。另外,作为氧化剂的三价铁盐,例如可以列举: FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 等。

[0037] 作为该实施方式的具体步骤,例如,一边搅拌含有磷酸盐和苯胺的水溶液,一边滴加含有三价铁盐的水溶液。反应按照下述化学式(1)、(2)进行,但式(1)的反应速度比式(2)的反应速度快,因此,初期 FePO_4 以微粒形式沉淀,接着在生成的 FePO_4 微粒的表面上进行苯胺的氧化聚合。其中,三价铁盐作为式(1)中的沉淀剂和式(2)中的氧化剂起作用。

[0038] $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4$ (以微粒形式沉淀) (1)

[0039] $\text{FePO}_4(\text{核}) + \text{Fe}^{3+} + (\text{苯胺})_n \rightarrow \text{FePO}_4(\text{核}) + \text{聚苯胺}(\text{壳})$ (2)

[0040] 在 FePO_4 微粒的表面上形成的聚苯胺覆膜,有效地抑制该微粒的尺寸生长或者聚集,因此可以高效地得到具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构的电极材料前体。

[0041] 将所得到的在 FePO_4 微粒的表面上形成有聚苯胺覆膜的、具有核壳结构的电极材料前体,在例如含有 0.1 ~ 10% (体积%) 的氢气的还原气氛中、在锂盐和砂糖存在下、在约 300 ~ 900℃ 的温度下进行热处理,由此,可以得到具有活性物质核为 LiFePO_4 、且被碳包覆的核壳结构的电极材料。该电极材料由于具有粒子的尺寸极小且粒径均匀的核壳结构,因此,作为构成锂二次电池的电极材料表现出极其优异的性状。

[0042] 上述的制造电极材料前体和电极材料的反应过程如图 1 所示。另外,具体的步骤在下述实施例中记载。

[0043] (实施例 1)

[0044] 一边搅拌将 2.62g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 1ml 苯胺溶解于 200ml 蒸馏水而得到的水溶液,一边在该水溶液中缓慢加入将 3.7g FeCl_3 溶解于 100ml 蒸馏水而得到的水溶液,在室温下搅拌 5 小时。过滤所得到的在 FePO_4 微粒的表面上形成有聚苯胺(PANI)覆膜的、具有核壳结构的复合粒子,用蒸馏水洗涤 7 次,得到平均粒径为 20 ~ 40nm 的电极材料前体。所得到的 FePO_4 (核)/PANI(壳)电极材料前体通过透射电子显微镜得到的图像如图 2 所示。

[0045] (实施例 2)

[0046] 将上述实施例 1 中得到的 FePO_4 (核)/PANI(壳)电极材料前体与跟 FePO_4 等摩尔量的 CH_3COOLi 以及这些原料的约 25 重量%的砂糖混合,进行 1 小时研磨(milling)使其均匀。接着,在含有 5 体积%的氢气的 Ar 气氛中、在 400℃ 下加热 4 小时,由此除去水分,进一步在含有 5 体积%的氢气的 Ar 气氛中、在 700℃ 下加热处理 15 小时,由此得到平均粒径

为 20 ~ 40nm、具有活性物质核为 LiFePO_4 并被碳包覆的核壳结构的电极材料。

[0047] 所得到的电极材料通过电子显微镜得到的图像、X 射线衍射图如图 3 所示。

[0048] 图 3 的 a 为扫描电子显微镜 (SEM) 的图像,图 3 的 b ~ d 为透射电子显微镜 (TEM) 的图像,并且图 3 的 e 为 X 射线衍射图。

[0049] 图 3 的 a 表示一次粒子大量聚集的结构。根据图 3 的 b 和 c 判明了:这些一次粒子的粒径为 20 ~ 40nm,各一次粒子由通过聚苯胺的碳化形成的碳覆膜完全覆盖。

[0050] 另外,如果将图 2 和图 3 进行对比,则判明:在将实施例 1 中得到的电极材料前体进行热处理而得到的、实施例 2 的具有活性物质核为 LiFePO_4 并被碳包覆的核壳结构的电极材料中, LiFePO_4 的生长得到有效地抑制。

[0051] (电极材料的电极特性)

[0052] 对上述实施例 2 中得到的电极材料的电极特性如下进行测定。

[0053] 将上述实施例 2 中得到的具有活性物质核为 LiFePO_4 并被碳包覆的核壳结构的电极材料与导电助剂乙炔黑 (Acetylene Black)12%、粘合剂 (PTFE = Polytetrafluoroethylene(聚四氟乙烯))5% 混合,形成锂离子电池的正极,以 EC/DMC(1/1 体积比)为电解液,以金属锂为负极,制作锂离子电池。评价所得到的电池的性能的结果如图 4 所示。

[0054] 如图 4 所示,如果以 0.1A/g(相当于 0.6C)的电流进行放电,则得到大致为理论容量值 168mAh/g 的电容量,另外,由于包覆的碳壳的作用,即使以 10A/g(相当于 60C)的大电流进行放电,也得到 90mAh/g 的电容量,这是迄今为止世界上 LiFePO_4 的最高的速率特性。而且,SOC/DOD(充电/放电深度)大致为 100%,即使进行 1100 次充电/放电循环,也几乎未观察到电容量的劣化。

[0055] (第 2 实施方式)

[0056] 在本发明的第 2 实施方式中,作为活性物质原料,使用 $\text{Ti}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_4$ (式中,n 表示 1 ~ 5 的整数),作为氧化剂,使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或三价铁盐,由此得到活性物质核为 TiO_2 的电极材料前体。

[0057] 作为优选的活性物质原料,例如可以列举 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 。另外,作为优选的氧化剂,可以列举 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,也可以使用在上述第 1 实施方式中使用的三价铁盐。

[0058] 对根据第 2 实施方式制造电极材料前体和电极材料的步骤的一个例子通过实施例进行说明。

[0059] (实施例 3)

[0060] 一边搅拌将 2.0g $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 和 1ml 苯胺溶解于 200ml 蒸馏水而得到的水溶液,一边在该水溶液中缓慢加入将 2.3g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶解于 100ml 蒸馏水而得到的水溶液,在 60°C 下搅拌 6 小时。过滤所得到的在 TiO_2 微粒的表面上形成有聚苯胺 (PANI) 覆膜的、具有核壳结构的复合粒子,用蒸馏水洗涤数次,得到平均粒径为 20 ~ 80nm 的电极材料前体。

[0061] (实施例 4)

[0062] 将上述实施例 3 中得到的 TiO_2 (核)/PANI(壳)电极材料前体与跟 TiO_2 等摩尔量的 CH_3COOLi 混合,进行 1 小时研磨使其均匀。接着,在含有 5 体积%氢气的 Ar 气氛中、在 400°C 下加热 4 小时,由此除去水分,进一步在含有 5 体积%氢气的 Ar 气氛中、在 850°C 下加热处理 24 小时,由此得到平均粒径为 20 ~ 40nm、具有活性物质核为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 并被碳包覆

的核壳结构的电极材料。得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (核)/C(壳) 电极材料通过透射电子显微镜得到的图像如图 5 所示。

[0063] (第 3 实施方式)

[0064] 在本发明的第 3 实施方式中,在含有苯胺的 CCl_4 有机溶剂溶液中加入高锰酸盐的水溶液,由此得到活性物质核为 MnO_2 的电极材料前体。

[0065] 对根据第 3 实施方式制造电极材料前体和电极材料的步骤的一个例子通过实施例进行说明。

[0066] (实施例 5)

[0067] 一边搅拌将 2ml 苯胺溶解于 100ml CCl_4 而得到的溶液,一边加入将 0.1g KMnO_4 溶解于 100ml 蒸馏水而得到的水溶液时,在 CCl_4 与水的界面生成 MnO_2 微粒,同时得到在该微粒的表面形成了聚苯胺覆膜的、具有核壳结构的复合粒子。将该复合粒子过滤,用蒸馏水洗涤,得到平均粒径为 20 ~ 40nm 的电极材料前体。

[0068] (实施例 6)

[0069] 将上述实施例 5 中得到的 MnO_2 (核)/PANI(壳) 电极材料前体在 Ar 气氛中、在 400℃ 下加热 1 小时,由此得到平均粒径为 20 ~ 40nm、具有活性物质核为 Mn_3O_4 且被碳包覆的核壳结构的电极材料。

[0070] 所得到的 Mn_3O_4 (核)/C(壳) 电极材料通过透射电子显微镜得到的图像如图 6 所示。

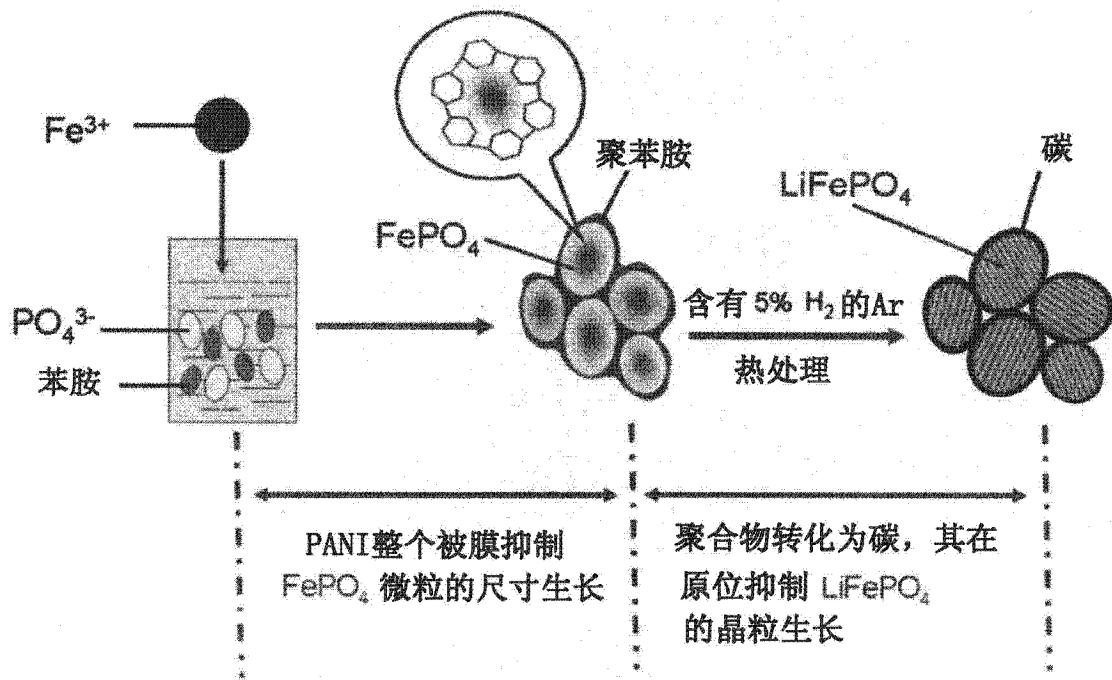


图 1

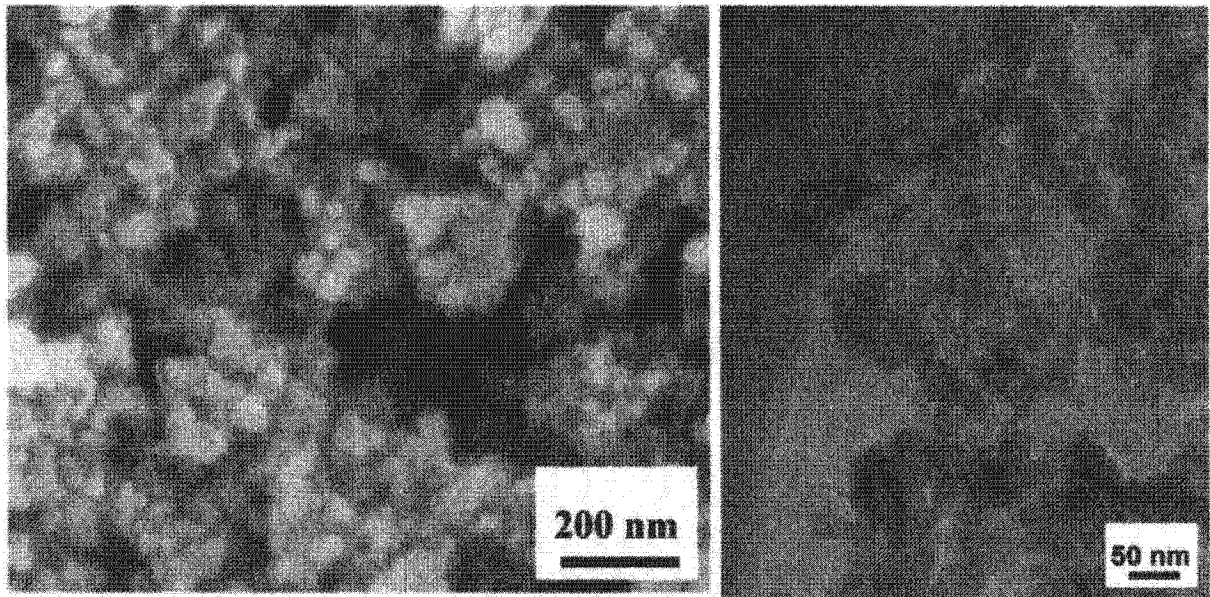


图 2

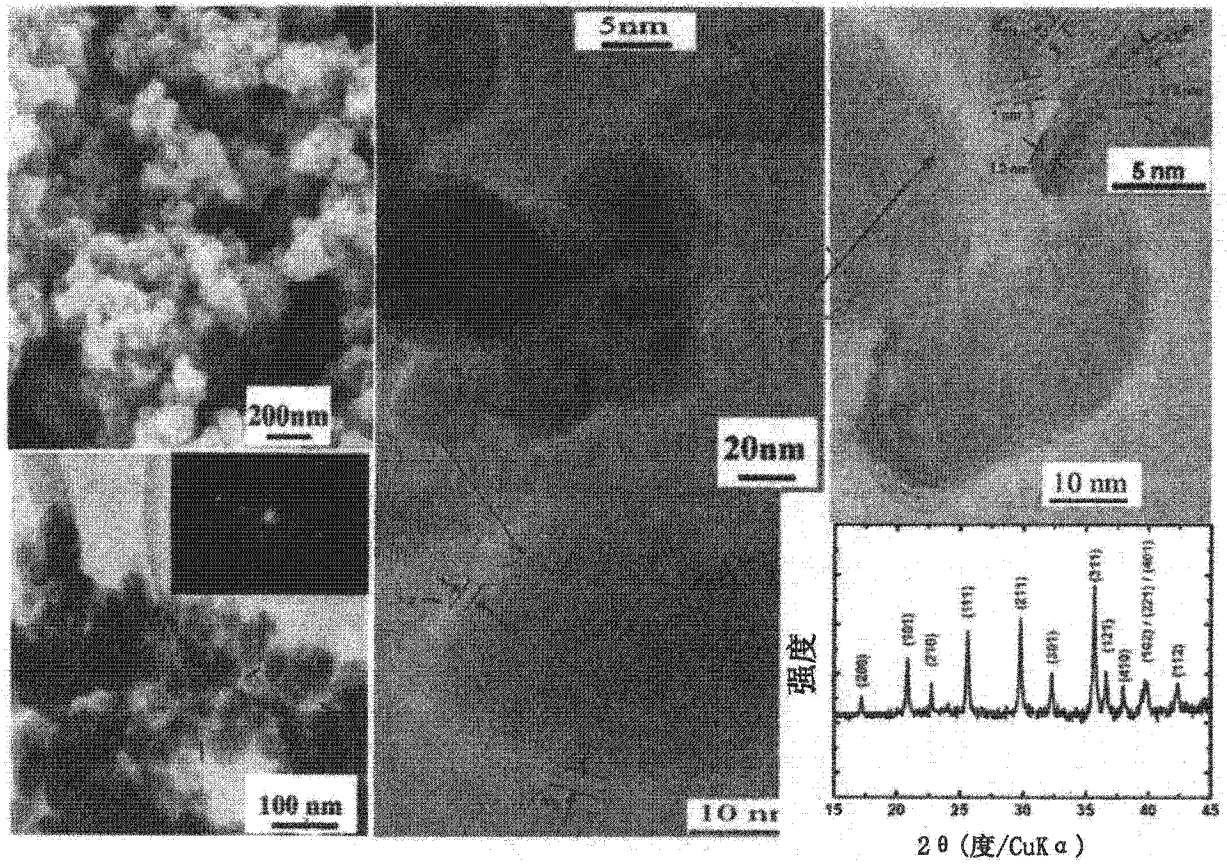


图 3

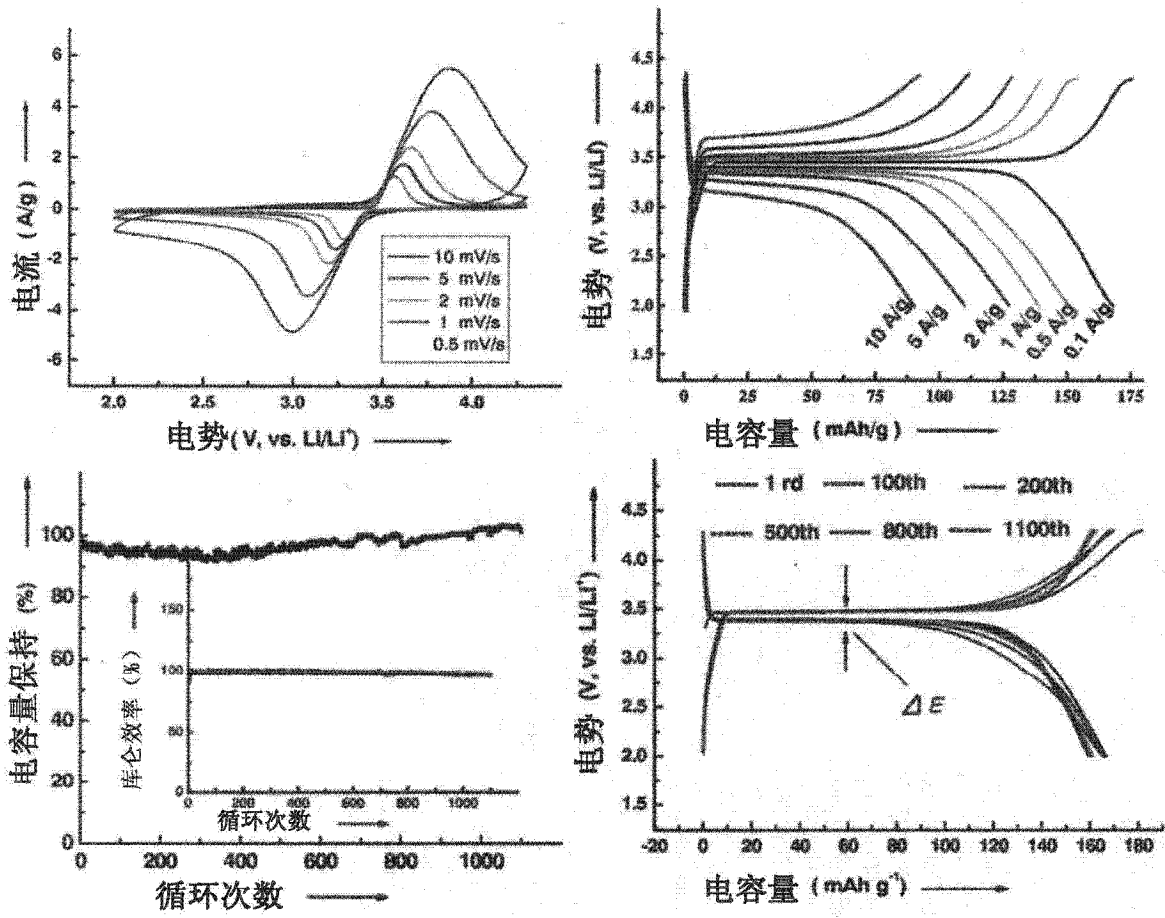


图 4

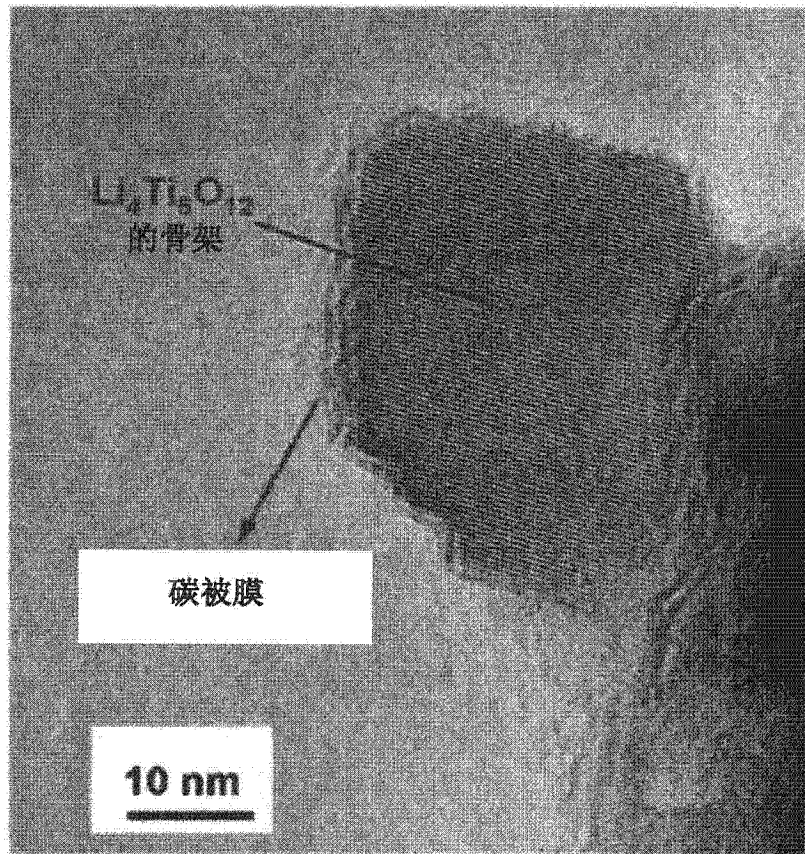


图 5

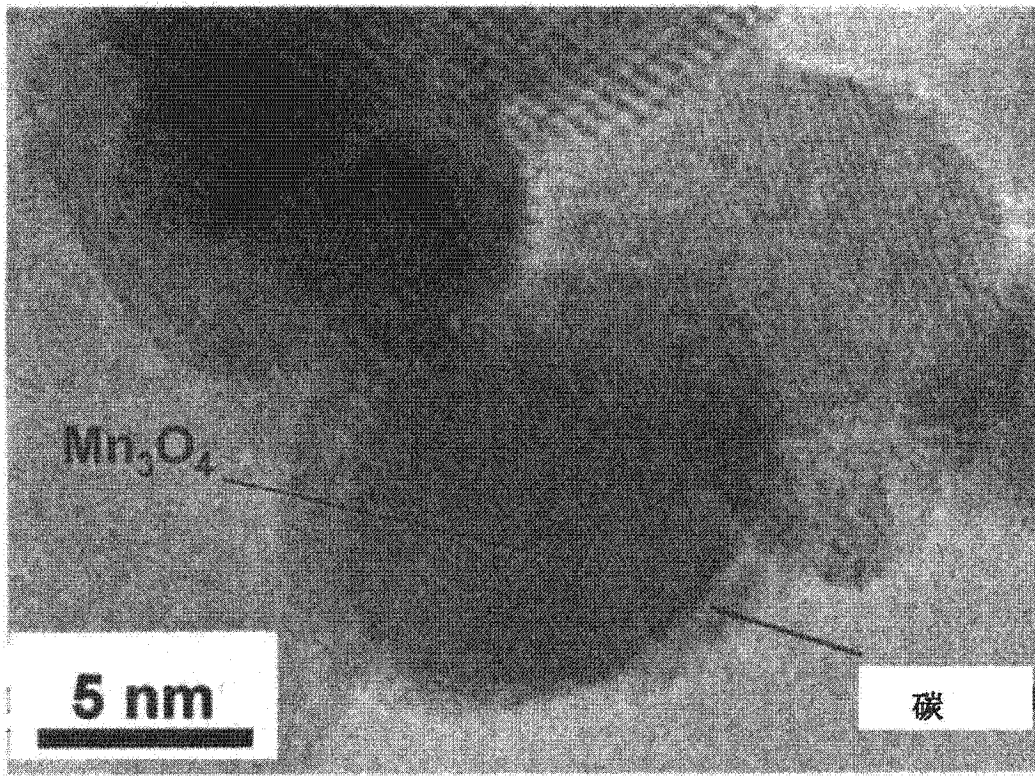


图 6